

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
DOCUMENT TRANSMITTED

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
in its capacity as designated Office

Date of mailing (day/month/year)  
21 March 2001 (21.03.01)

International application No.  
PCT/EP00/06801

International filing date (day/month/year)  
17 July 2000 (17.07.00)

Applicant

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al

The International Bureau transmits herewith the following documents and number thereof:

\_\_\_\_\_ cop(ies) of priority document(s) (Rule 17.2(a))

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

N. Lindner

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



## PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 29 March 2001 (29.03.01)	
International application No. PCT/EP00/06801	Applicant's or agent's file reference
International filing date (day/month/year) 17 July 2000 (17.07.00)	Priority date (day/month/year) 28 July 1999 (28.07.99)
Applicant TILLACK, Jörg. et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

15 January 2001 (15.01.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election
- ☒
- was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Nestor Santesso Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
D-51368 Leverkusen  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 21 March 2001 (21.03.01)	
Applicant's or agent's file reference	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP00/06801	International filing date (day/month/year) 17 July 2000 (17.07.00)
International publication date (day/month/year) 08 February 2001 (08.02.01)	Priority date (day/month/year) 28 July 1999 (28.07.99)
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
28 July 1999 (28.07.99)	199 35 325.5	DE	01 Augu 2000 (01.08.00)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  N. Lindner  Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. Februar 2001 (08.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/09219 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 18/80.  
18/32, 18/00, 18/20

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06801

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
17. Juli 2000 (17.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 35 325.5 28. Juli 1999 (28.07.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
D-51368 Leverkusen (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): TILLACK, Jörg [DE/DE]; Am alten Broich 141 a, D-40764 Langenfeld (DE). PUETZ, Wolfgang [DE/DE]; Dorstener Str. 57, D-46569 Hünxe (DE). SCHMALSTIEG, Lutz [DE/DE]; Schnurgasse 45, D-50676 Köln (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SOLVENT-FREE, ROOM TEMPERATURE CURING REACTIVE SYSTEMS AND THE USE THEREOF IN THE PRODUCTION OF ADHESIVES, SEALING AGENTS, CASTING COMPOUNDS, MOLDED ARTICLES OR COATINGS

(54) Bezeichnung: LÖSEMITTELFREIE, RAUMTEMPERATURHÄRTENDE REAKTIVSYSTEME UND IHRE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON KLEBSTOFFEN, DICHTUNGSMASSEN, VERGUSSMASSEN, FORMTEILEN ODER BESCHICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to novel, solvent-free, room temperature curing reactive systems based on blocked polyisocyanates, primary amines, compounds with oxirane groups and 2,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidine. The invention also relates to a method of producing said solvent-free room temperature curing reactive systems.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige, lösemittelfreie, raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme auf Basis von blockierten Polyisocyanaten, primären Aminen, Verbindungen mit Oxirangruppen und 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin sowie Verfahren zur Herstellung dieser lösemittelfreien, raumtemperaturhärtenden Reaktivsysteme.



WO 01/09219 A1





**Lösemittelfreie, raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme und ihre Verwendung zur Herstellung von Klebstoffen, Dichtungsmassen, Vergußmassen, Formteilen oder Beschichtungen.**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige, lösemittelfreie, raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme auf Basis von blockierten Polyisocyanaten, organischem Amin mit mindestens zwei primären Aminogruppen, Verbindungen mit Oxirangruppen und 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin sowie Verfahren zur Herstellung dieser lösemittelfreien, raumtemperaturhärtenden Reaktivsysteme.

10

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung dieser lösemittelfreien Reaktivsysteme zur Herstellung von bei Raumtemperatur härtenden Klebstoffen, Dichtungsmassen, Vergußmassen, Formteilen oder Beschichtungen, z.B. zum Beschichten von Ballasttanks.

15

Polyamin/Epoxidharz-Systeme zeichnen sich u.a. durch exzellente Metallhaftung, sehr gute Chemikalienbeständigkeit und hervorragende Korrosionsschutzeigenschaften aus. Bei lösemittelhaltigen Formulierungen und Pulverlacksystemen können durch den Einsatz von Epoxidharzen mit hohen Molmassen und/oder Polyaminoamiden, z.B. auf der Basis von Dimerfettsäuren, als Härter vernetzte Filme mit hoher Flexibilität erhalten werden. Beschichtungen auf der Basis von lösemittelfreien Flüssigharzen und lösemittelfreien, aminischen Härtern sind aufgrund der niedrigen Molmassen der Epoxidharze und der daraus resultierenden hohen Netzwerkdicke spröde. Daher kommen in lösemittelfreien Formulierungen heutzutage z.B. Teerersatzstoffe, z.B. Cumaronharze, zur Plastifizierung zum Einsatz. Insbesondere bei Verwendung größerer Mengen an Kohlenwasserstoffharzen neigen derartige Beschichtungen, infolge Migration der nichtfunktionellen Bestandteile, zur Langzeitversprödung.

20

25

30

Eine gute und dauerhafte Elastifizierung der Epoxidharze lässt sich durch Kombination mit Polyurethanen erreichen. So wurden z. B. in der DE-A 2 338 256 hochmolekulare aminterminierte Polyetherurethanharnstoffe durch Reaktion von freien Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren mit Aminen in stark verdünnten  
5 Lösungen hergestellt und anschließend mit Epoxidharzen ausgehärtet.

Der Einsatz der hierzu erforderlichen, insbesondere aromatischen Lösungsmittel ist in der Praxis sowohl vom technischen als auch physiologischen Standpunkt aus nachteilig. Andererseits ist die Viskosität der lösemittelfreien Reaktionsprodukte, wie  
10 sie gemäß der DE-A 2 338 256 gezielt hergestellt werden, für die Anwendung in der Praxis zu hoch.

In der DE-A 2 418 041 wird ein Verfahren zur Herstellung von elastifizierten Formteilen und Flächengebilden beschrieben, gemäß welchem Epoxid- mit Aminverbindungen umgesetzt werden, die durch Hydrolyse prepolymerer Ketimine bzw.  
15 Enamine erhalten werden. Mit diesem Verfahren sind chemikalienfeste, gut haftende Duomere mit verbesserten Eigenschaften herstellbar.

Das in dieser Veröffentlichung beschriebene Verfahren ist jedoch verfahrenstechnisch aufwendig und somit teuer.  
20

Die DE-A 2 152 606 beschreibt Reaktivsysteme auf Basis Alkylphenol-blockierter Polyisocyanate und Polyamine, die gegebenenfalls auch in Kombination mit Epoxidharzen ausgehärtet werden können. Auch diese Reaktivsysteme sind mit einigen  
25 anwendungstechnischen Nachteilen behaftet: Zum einen haben die Reaktivsysteme eine relativ hohe Viskosität, zum anderen ist das freiwerdende Blockierungsmittel von vergleichsweise niedrigem Molekulargewicht, so dass es mit der Zeit aus der Beschichtung auswandert, was zu Haftungsproblemen führen kann. Außerdem genügt das Niveau der mechanischen Eigenschaften nicht allen Anforderungen der  
30 Technik.

Um eine gezielte Reaktion von Polyisocyanatprepolymeren mit überschüssigen Mengen Diamin zu ermöglichen, wurde daher vielfach vorgeschlagen, die Polyisocyanate in blockierter Form einzusetzen, so z.B. beschrieben in CA-A 1 219 986, EP-A 293 110 oder EP-A 82 983. All diesen Veröffentlichungen ist gemeinsam, dass als bevorzugte Blockierungsmittel Phenole oder substituierte Phenole eingesetzt werden. Nach erfolgter Reaktion mit den Polyaminen können diese Substanzen aufgrund ihres hohen Siedepunkts nicht oder nur unvollständig destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Das Verbleiben der gegebenenfalls substituierten Phenole in der Abmischung bzw. in der Kunststoffmasse führt aber zu den bereits erwähnten Nachteilen.

In den letztgenannten Veröffentlichungen wird zwar darauf hingewiesen, dass prinzipiell auch die anderen in der Polyurethanchemie üblichen Blockierungsmittel verwendet werden können. Solche in der Polyurethanchemie gebräuchlichen Blockierungsmittel sind Oxime, Caprolactam, Malonsäureester und Acetessigester. Da keines dieser Blockierungsmittel im Verlauf der Epoxidhärtung in das Polymergerüst eingebaut werden kann, und derartige Verbindungen normalerweise keine Verwendung in der herkömmlichen Amin-Epoxid-Chemie finden, bietet die Verwendung solcher Blockierungsmittel anstelle der bevorzugt eingesetzten, gegebenenfalls substituierten Phenole, keine großen Vorteile.

Gemäß EP-A 457 089 werden dagegen sekundäre Amine mit vorzugsweise niedrigem Siedepunkt als Blockierungsmittel eingesetzt. Verbleiben diese Amine nach der Deblockierung in der Reaktionsmischung, kommt es leicht zu einer Geruchsbelästigung. Nach dem Einsatz in Epoxid-Systemen kann das sekundäre Amin zwar prinzipiell in das System eingebaut werden, dies wird allerdings vor allem bei Anwendungen bei tiefen Temperaturen (z.B. Raumtemperatur) relativ langsam geschehen, wodurch ein Teil der Amine die Applikation verlassen wird.

In einer besonders bevorzugten Anwendung wird das aminische Blockierungsmittel nach der Deblockierung aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Diese Verfahrens-

weise führt zwar zu Produkten ohne Geruchsbelästigung, ist aber sehr aufwendig und somit teuer.

5 Es war daher die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme auf Basis von blockierten Polyisocyanaten, Polyaminen und Oxiran-

gruppen-aufweisenden Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die nicht mit den Nachteilen der Systeme des Standes der Technik behaftet sind.

10 Gegenstand der Erfindung sind lösemittelfreie, raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme bestehend aus

A) einer Polyisocyanatkomponente, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat des Molekulargewichtsbereichs (ohne Einbeziehung des Blockierungsmittels) von 168 bis 25000, dessen NCO-Gruppen zu mindestens 95 Mol% durch Reaktion mit mindestens einem, phenolische OH-

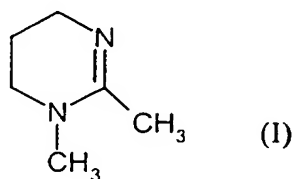
15 Gruppen aufweisenden Kohlenwasserstoffharz mit einem Hydroxylgruppengehalt, berechnet als OH, Molekulargewicht = 17, von 0,1% bis 10,0% reversibel blockiert sind,

20 B) mindestens einem organischen Amin mit mindestens 2 primären Aminogruppen,

C) Oxirangruppen aufweisende Verbindungen, die im Durchschnitt mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül enthalten

25 und

D) 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin der Formel (I)



als Katalysator.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser lösemittelfreien, raumtemperaturhärtenden Reaktivsysteme, gegebenenfalls in Kombination mit den in der Kunststoff- und Beschichtungstechnologie üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, zur Herstellung von Klebstoffen, Dichtungsmassen, Vergußmassen, Formteilen oder Beschichtungen.

Der Erfindung liegt die überraschende Beobachtung zugrunde, dass in Gegenwart des 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidins der Formel (I) als Katalysator die Reaktion von Epoxidharz/Amin und blockiertem Isocyanat/Amin so eingestellt werden kann, dass die erfindungsgemäßen lösemittelfreien, raumtemperaturhärtenden Reaktivsysteme einen einheitlichen Film ergeben.

Geeignete Polyisocyanate zur Herstellung der Komponente A) sind organische Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische mit einem (mittleren), aus Isocyanatgehalt und Funktionalität bestimmten Molekulargewicht von 168 bis 25 000, vorzugsweise 1 000 bis 12 000. Geeignete Ausgangspolyisocyanate sind die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Isocyanate wie Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, die isomeren Diphenylmethandiisocyanate sowie deren höheren Homologen wie sie durch Phosgenierung von Anilin/Formaldehyd-Kondensationsprodukten entstehen, 2,4-, und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie deren technische Gemische. Ebenfalls geeignet sind die an sich bekannten Folgeprodukte der genannten Isocyanate mit Biuret-, Isocyanurat-, Imino-oxadiazindion-, Uretidion-, Allophanat und/oder Urethanstruktur.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Polyisocyanaten zur Herstellung der Ausgangsverbindungen A) um Isocyanatgruppen aufweisende Prepolymere, wie sie in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von nieder- oder höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen mit überschüssigen Mengen der vorstehend genannten Di- oder Polyisocyanate oder auch mit einem großen Überschuss der genannten Di- und Polyisocyanate und anschließende Entfernung des überschüssigen Polyisocyanates z.B. durch Dünnschichtdestillation erhalten werden können. Ganz besonders bevorzugt werden zur Synthese der Prepolymeren aromatische Polyisocyanaten des Molekulargewichtsbereichs 174 bis 300 eingesetzt. Die Herstellung der Prepolymeren erfolgt im allgemeinen bei 40 bis 140°C, gegebenenfalls unter Mitverwendung von aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Katalysatoren, wie beispielsweise metallorganischen Verbindungen wie Zinn(II)octoat, Dibutylzinn(II)diacetat, Dibutylzinn(II)dilaurat oder tertiären Aminen wie Triethylamin oder Diazabicyclooctan.

Zur Herstellung derartiger Prepolymere eignen sich niedermolekulare Polyhydroxylverbindungen des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 299 wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol-1,3- und Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, 2-Ethylhexandiol-1,3, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie niedermolekulare, Hydroxylgruppen aufweisende Ester derartiger Polyole mit Dicarbonsäuren der nachstehend beispielhaft genannten Art oder niedermolekulare Ethoxylierungs- oder Propoxylierungsprodukte derartiger einfacher Polyole oder beliebige Gemische derartiger modifizierter oder nicht modifizierter Alkohole.

Vorzugsweise werden jedoch zur Herstellung der Prepolymeren höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen des Molekulargewichtsbereichs 300 bis 20 000, vorzugsweise 1 000 bis 8 000, der aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Art eingesetzt. Höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen zur Herstellung der Prepolymeren sind beispielsweise die den gemachten Angaben entsprechenden Polyesterpolyole auf Basis von niedermolekularen einfachen Alkoholen der bereits beispielhaft genannten Art und mehrbasischen Carbonsäuren wie beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydro-

phtalsäure, Maleinsäure, den Anhydriden derartiger Säuren oder beliebigen Gemischen derartiger Säuren bzw. Anhydriden. Auch obigen Angaben entsprechende Hydroxylgruppen-aufweisende Polylactone, insbesondere Poly- $\epsilon$ -caprolactone sind zur Herstellung der Prepolymeren bzw. Semiprepolymeren geeignet.

5

Zur Herstellung der Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren ebenfalls gut geeignet sind die den obigen Ausführungen entsprechenden Polyetherpolyole, wie sie in an sich bekannte Weise durch Alkoxylierung von geeigneten Startermolekülen zugänglich sind. Geeignete Startermoleküle sind beispielsweise die oben bereits genannten einfachen Polyole, Wasser, organische Polyamine mit mindestens zwei N-H-Bindungen oder beliebige Gemische derartiger Startermoleküle. Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.

10

15

Auch die den oben gemachten Angaben entsprechenden Polytetramethylenglykopolyether, wie sie in bekannter Weise durch kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran zugänglich sind, sind gut zur Herstellung der Prepolymeren geeignet.

20

Zur Herstellung der Prepolymeren ferner geeignet sind die den obigen Ausführungen entsprechenden, Hydroxylgruppen-aufweisenden Polycarbonate, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von einfachen Diolen der oben genannten Art mit Diarylcarbonaten, wie beispielsweise Diphenylcarbonat oder Phosgen hergestellt werden können.

25

Geeignet zur Herstellung der NCO-Gruppen aufweisenden Prepolymere sind ferner Polythioetherpolyole, wie sie zum Beispiel durch Polykondensation des Thiodiglykols mit sich selbst oder mit Diolen und/oder Polyolen der genannten Art erhalten werden können.

30

Ferner eignen sich Polyacetale, wie z.B. Polykondensationsprodukte aus Formaldehyd und Diolen bzw. Polyolen der genannten Art, wie sie unter Verwendung von sauren Katalysatoren wie Phosphorsäure oder p-Toluolsulfonsäure erhalten werden können.

5

Selbstverständlich können auch Gemische der beispielhaft genannten Hydroxylverbindungen zur Herstellung der Prepolymeren eingesetzt werden.

10

Besonders bevorzugte Polyisocyanate zur Herstellung der beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Ausgangsverbindungen A) sind Prepolymere auf Basis aromatischer Polyisocyanate der vorstehend genannten Art, z.B. 2,4- und/oder 2,6-Toluyldiisocyanat.

15

Zur Herstellung der erfindungsgemäß als Komponente A) eingesetzten blockierten Polyisocyanate geeignete phenolische OH-Gruppen aufweisende Kohlenwasserstoffharze sind solche der allgemein bekannten Art wie sie beispielhaft beschrieben werden in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 12, Seite 539 bis 545, (Verlag Chemie, Weinheim 1976), Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Auflage, Bd. 12, Seite 852 bis 869, (John Wiley & Sons, New York 1980) oder Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Bd. 7, Seite 758 bis 782, (John Wiley & Sons, New York 1987). Beispiele für geeignete phenolische OH-Gruppen aufweisende Kohlenwasserstoffharze sind Cumaron-Inden-Harze, Petroleumharze oder Terpenharze.

20

25

Derartige phenolische OH-Gruppen aufweisende Kohlenwasserstoffharze werden typischerweise hergestellt durch Copolymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen der nachstehend genannten Art mit Phenol in Gegenwart von starken Säuren oder Katalysatoren vom Friedel-Crafts-Typ. Geeignete ungesättigte Kohlenwasserstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren OH-funktionellen Kohlenwasserstoffharze sind die bei der Cracking von Naphtha oder Gasöl anfallenden Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Buten, Butadien, Penten, Piperylen, Isopren,

30



Cyclopentadien, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol, Dicyclopentadien, Methyl-  
dicyclopentadien, Inden, Methylin. Als ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die zur  
Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren OH-funktionellen Kohlenwasser-  
stoffharze einsetzbar sind, eignen sich außerdem Terpenharze wie beispielsweise  $\alpha$ -  
5 Pinen,  $\beta$ -Pinen, Dipenten, D-Limonen oder Terpentin. Einsetzbare Kohlenwasser-  
stoffharze weisen einen Hydroxylgruppengehalt, berechnet als OH, Molekular-  
gewicht = 17, von 0,1% bis 10,0% und bevorzugt einen Hydroxylgruppengehalt von  
1,0% bis 6,0% auf. Besonders bevorzugt werden bei Raumtemperatur flüssige  
Kohlenwasserstoffharze mit einem Hydroxylgruppengehalt von 1,5% bis 4,0% zur  
10 Herstellung der Komponente A) eingesetzt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß als Komponente A) geeigneten Polyisocyanate  
mit reversibel blockierten Isocyanatgruppen erfolgt durch Umsetzung von orga-  
nischen Polyisocyanaten der vorstehend genannten Art bei Temperaturen von 40°C  
15 bis 150°C, vorzugsweise bei 50°C bis 100°C mit vorstehend näher charakterisierten  
phenolische OH-Gruppen aufweisenden Kohlenwasserstoffharzen. Die Menge des  
bei der Blockierungsreaktion eingesetzten, phenolische OH-Gruppen aufweisenden  
Kohlenwasserstoffharzes sollte zumindest 95 Mol% der Menge der zu blockierenden  
NCO-Gruppen entsprechen. Ein geringer Überschuss an Blockierungsmittel kann  
20 zweckmäßig sein, um eine vollständige Reaktion aller Isocyanatgruppen zu gewähr-  
leisten. In der Regel beträgt der Überschuss nicht mehr als 20 Mol%, vorzugsweise  
nicht mehr als 15 Mol% und besonders bevorzugt nicht mehr als 10 Mol%, bezogen  
auf die zu blockierenden Isocyanatgruppen. Die Blockierungsreaktion wird vor-  
zugsweise unter Mitverwendung von aus der Polyurethanchemie an sich bekannten  
25 Katalysatoren, wie beispielsweise metallorganischen Verbindungen wie Zinn(II)  
octoat, Dibutylzinn (II) diacetat, Dibutylzinn(II) dilaurat oder tertiären Aminen wie  
Triethylamin oder Diazabicyclooctan durchgeführt. Die Blockierungsreaktion kann  
gegebenenfalls in Anwesenheit üblicher inerte Lösungsmittel bzw. Lacklösungs-  
mitteln wie beispielsweise Ethylacetat, Butylacetat, Methoxypropylacetat, Methyl-  
30 ethylketon, Methylisobutylketon, Toluol, Xylol, aromatische oder (cyclo-)ali-  
phatische Kohlenwasserstoffgemische oder beliebigen Gemischen derartiger

Lösungsmittel durchgeführt werden. Diese Lösemittel bzw. Lacklösemittel werden dann im Anschluss an die Synthese zum Erhalt von lösemittelfreien Reaktivsystemen z.B. destillativ wieder abgetrennt. Bevorzugt werden diese Umsetzungen lösemittelfrei durchgeführt.

5

Bei der Komponente B) der erfindungsgemäßen lösemittelfreien, raumtemperaturhärtenden Reaktivsysteme handelt es sich um Polyamine, die mindestens zwei primäre Aminogruppen pro Molekül und gegebenenfalls noch sekundäre Aminogruppen aufweisen und vorzugsweise ein (mittleres) Molekulargewicht von 60 bis 500 besitzen. Geeignet sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,2- und 1,3- Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, die isomeren Xylylendiamine, 1,4-Diaminocyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,3-Diaminocyclopentan, 4,4'-Diaminodicyclohexylsulfon, 4,4'-Diaminodicyclohexylpropan-1,3, 4,4'-Diaminodicyclohexylpropan-2,2, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 3-Aminomethyl-3,3,5-trimethylcyclohexylamin (Isophorondiamin), 3(4)-Aminomethyl-1-methylcyclohexylamin oder technisches Bisaminomethyltricyclodecan (TCD-Diamin) weiterhin auch solche Polyamine, die neben mindestens zwei primären Aminogruppen noch sekundäre Aminogruppen aufweisen wie beispielsweise Diethylentriamin oder Triethylentetramin.

20

Besonders bevorzugt werden die Polyamine, insbesondere Diamine des genannten Molekulargewichtsbereichs, eingesetzt, die einen oder mehrere cycloaliphatische Ringe aufweisen. Hierzu gehören beispielsweise 1,4-Diaminocyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,3-Diaminocyclopentan, 4,4'-Diaminodicyclohexylsulfon, 4,4'-Diaminodicyclohexylpropan-1,3, 4,4'-Diaminodicyclohexylpropan-2,2, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 3-Aminomethyl-3,3,5-trimethylcyclohexylamin (Isophorondiamin), 3(4)-Aminomethyl-1-methylcyclohexylamin oder technisches Bisaminomethyltricyclodecan.

25

Ebenfalls einsetzbar als Komponente B) sind Addukte, die durch Umsetzung eines Überschusses der genannten Polyamine mit Epoxidharzen der nachstehend genannten Art hergestellt werden.

5 Weiterhin einsetzbar als Komponente B) sind Polyetheramine, die durch Umsetzung von Polyetherpolyolen mit Ammoniak hergestellt werden und beispielsweise von der Fa. Huntsman unter dem Handelsnamen Jeffamin® vertrieben werden.

10 Desweiteren sind auch Polyamidharze als Komponente B) geeignet. Derartige Polyamidharze, zu denen die Polyaminoamide und die Polyaminoimidazoline gehören, werden u.a. von Henkel unter dem Handelsnamen „Versamid®“ vertrieben.

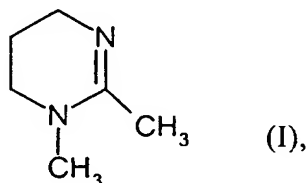
Selbstverständlich ist es auch möglich Gemische der genannten Polyamine als Komponente B) einzusetzen.

15

Komponente C) sind Oxirangruppen-aufweisende Verbindungen. Geeignete Oxirangruppen-aufweisende Verbindungen sind Epoxidharze, die im Durchschnitt mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül enthalten. Beispiele für geeignete Epoxidharze sind Glycidylether von mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Butandiol, Hexandiol, Glycerin, hydriertem Diphenylolpropan oder mehrwertigen Phenolen wie z.B. Resorcin, 20 Diphenylolpropan-2,2 (Bisphenol A) Diphenylolmethan (Bisphenol F) oder Phenol-Aldehyd-Kondensaten. Es können auch Glycidylester mehrwertiger Carbonsäuren, wie Hexahydrophthalsäure oder dimerisierte Fettsäure verwendet werden.

25 Besonders bevorzugt ist der Einsatz von flüssigen Epoxidharzen auf Basis von Epichlorhydrin und Diphenylolpropan-2,2 (Bisphenol A) oder Diphenylolmethan (Bisphenol F) bzw. deren Mischungen. Gewünschtenfalls kann mit monofunktionellen Epoxidverbindungen die Viskosität der Mischungen gesenkt werden und dadurch die Verarbeitung verbessert werden. Beispiele hierfür sind aliphatische und aromatische 30 Glycidylether wie Butylglycidylether, Phenylglycidylether oder Glycidylester wie Versaticsäureglycidylester oder Epoxide wie Styroloxid oder 1,2-Epoxidodecan.

Komponente D) ist das 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin der Formel (I)



5

das z.B. nach der Lehre der DE-A 2 439 550 durch Umsetzung von N-Methyl-1,3-Propandiamin mit Acetessigsäurederivaten hergestellt werden kann. Es dient als Katalysator und wird bevorzugt in Mengen bis zu 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in Mengen von 0,7 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A) und C), eingesetzt.

10

Zur Herstellung der gebrauchsfertigen Mischungen wird Komponente D) in der Regel in Komponente B) gegeben. Sollte Komponente C) vorhanden sein, kann vorzugsweise Komponente A) und C) zusammen gegeben werden. Desweiteren können den Komponenten A), C) bzw. den Mischungen aus A) + C) und B) + D) die üblichen Hilfs- und Zusatzmittel wie beispielsweise Füllstoffe, Verlaufshilfsmittel, Pigmente, Lösungsmittel, Reaktionsbeschleuniger oder Viskositätsregulatoren zugesetzt werden. Beispielfhaft genannt seien Reaktionsbeschleuniger wie Salicylsäure, Bis-(dimethylamino-methyl)-phenol oder Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol, Füllstoffe wie Sande, Gesteinsmehl, Kieselsäure, Asbestmehl, Kaolin, Talkum, Metallpulver (z.B. Fe), Teer, Teerpech, Asphalte, Korkschrote, Polyamide, Weichmacher wie beispielsweise Phthalsäureester oder andere Viskositätsregulatoren wie beispielsweise Benzylalkohol.

15

20

25

Falls es die Applikation erforderlich macht, können den erfindungsgemäßen, lösemittelfreien Beschichtungssystemen selbstverständlich auch die dazu notwendige Menge Verdünnungsmittel zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen lösemittelfreien, raumtemperaturhärtenden Reaktivsysteme eignen sich zur Herstellung von Beschichtungen, Klebstoffen, Dichtungsmassen, Vergußmassen oder Formteilen auf allen Anwendungsgebieten, wo gute Haftung, Chemikalienfestigkeit, sowie hohe Schlag- und Stoßfestigkeit, verbunden mit guter Flexibilität und Elastizität gefordert werden. Besonders gut geeignet sind die erfindungsgemäßen Systeme als Korrosionsschutzbeschichtungen. Insbesondere bei Belastung mit aggressiven Medien, wie beispielsweise bei der Ballasttank-Beschichtung zeichnen sich die Systeme durch eine gute Naßhaftung und eine gute Haftung unter Kothodenschutzbedingungen aus.

Erfindungswesentlich ist hier, dass lediglich mit Hilfe des 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin als Katalysator die Reaktion von Epoxidharz/Amin und blockiertem Isocyanat / Amin so eingestellt werden kann, so dass die erfindungsgemäßen lösemittelfreien, raumtemperaturhärtenden Reaktivsysteme z.B. einen einheitlichen Film bei RT ergeben.

**Beispiele**

Alle Prozentangaben beziehen sich, soweit nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

**5      Beispiel 1**

1330 g eines Polyetherpolyols der OH-Zahl 42, hergestellt durch gleichzeitige Ethoxylierung und Propoxylierung (EO/PO-Verhältnis = 2:8) eines 2:1 Gemisches von Propylenglykol und Glycerin, werden mit 174 g 2,4-Diisocyanatotoluol  
10 5 Stunden bei 80°C prepolymerisiert, bis der theoretische NCO-Gehalt von 2,8 % erreicht ist.

Anschließend setzt man 800 g eines handelsüblichen Kohlenwasserstoffharzes mit einem Hydroxylgruppengehalt von 2,25 % (Novares LA 700, Handelsprodukt der Fa. VFT AG, Duisburg) zu, katalysiert mit 0,2 g Zinn(II)octoat und rührt 10 Stunden  
15 bei 60°C. Nach dieser Zeit ist im IR-Spektrum kein freies Isocyanat mehr nachweisbar. Das erhaltene blockierte Isocyanatprepolymer besitzt folgende Kenndaten:

blockierter NCO-Gehalt: 1,8%  
Viskosität (23°C): 62000 mPa·s

20

**Beispiel 2**

Das NCO-Prepolymer wird wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Blockierungsreaktion wird in analoger Weise durchgeführt, jedoch werden 940 g eines  
25 anderen handelsüblichen Kohlenwasserstoffharzes mit einem Hydroxylgruppengehalt von 1,9 % eingesetzt (Novares LA 300, Handelsprodukt der Fa. VFT AG, Duisburg). Das erhaltene blockierte Isocyanatprepolymer besitzt folgende Kenndaten:

30 blockierter NCO-Gehalt: 1,7%  
Viskosität (23°C): 35000 mPa·s

**Beispiel 3**

381,3 g eines Polyetherpolyols mit der Funktionalität 2,6 und der OH-Zahl 43, hergestellt durch gleichzeitige Ethoxylierung und Propoxylierung (EO/PO-Verhältnis = 2:8) eines 2:1 Gemisches von Propylenglykol und Glycerin, und 845,6 g eines Polyetherdiols mit der OH-Zahl 29, hergestellt durch Propoxylierung von Propylenglykol und anschließender Ethoxylierung (EO/PO-Verhältnis = 2:8), werden nach Zusatz von 0,07 g 2-Chlorpropionsäure mit 126,8 g 2,4-Diisocyanato-toluol bei 60 – 65°C prepolymerisiert bis der theoretische NCO-Gehalt von 2,3 % erreicht ist.

Anschließend setzt man 645,9 g eines handelsüblichen Kohlenwasserstoffharzes mit einem OH-Gehalt von 1,8 % (Necirès EPX L2®, Handelsprodukt der Fa. Nevcin Polymers B. V., Uithoorn, Holland) zu, katalysiert mit 0,4 g Zinn(II)octoat und rührt bei 70 – 80°C bis der NCO-Gehalt unter 0,2 % liegt.

Blockierter NCO-Gehalt: 1,5 %

Viskosität (23°C): 24400 mPas

**Beispiele 4 - 45**

In den Beispielen wurde als Standard-Epoxydharze Epikote® 828, Handelsprodukt der Fa. Shell, Epoxydäquivalentgewicht 190, und als handelsüblicher Polyamin-Härter ein Addukt auf Basis Isophorondiamin/Epoxidharz mit einem Aminwert von 6,5 Eq/kg (Härter HY 847®, Handelsprodukt der Fa. Ciba Specialty Chemicals) mit den blockierten Isocyanat-Prepolymeren aus den Beispielen 1-3 sowie mit dem Katalysator vermischt und auf einem Deckel ca. 3 mm hoch ausgegossen.

Das Mischungsverhältnis EP-Harz/blockiertes NCO-Prepo/Polyamin war 60/40/24 bezogen auf Gewichtsteile. Die Katalysatorkonzentration betrug 1 % bezogen auf die Komponenten A) und C).

Anhand der Trübung, der bei Raumtemperatur über Nacht ausgehärteten Formkörper, wurde die Verträglichkeit bestimmt.

Man kann leicht erkennen, dass lediglich mit Hilfe des 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin als Katalysator die Reaktion von Epoxidharz mit Amin und blockiertem Isocyanat mit Amin so eingestellt werden kann, so dass die erfindungsgemäßen lösemittelfreien Reaktivsysteme bei Raumtemperaturtrocknung über Nacht klare Formkörper ergeben.

Name	NCO-Prepo aus Bsp. 1	NCO-Prepo aus Bsp. 2	NCO-Prepo aus Bsp. 3
<b>Beispiel</b> 2-Methyl-2-azanorboman <sup>1)</sup>	4 trüb	5 trüb	6 trüb
<b>Beispiel</b> 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan <sup>1)</sup>	7 trüb	8 trüb	9 trüb
<b>Beispiel</b> N-Cocomorpholin <sup>1)</sup>	10 trüb	11 trüb	12 trüb
<b>Beispiel</b> Dimethylcyclohexylamin <sup>1)</sup>	13 trüb	14 trüb	15 trüb
<b>Beispiel</b> Dibutyltindilaurat <sup>1)</sup>	16 trüb	17 trüb	18 trüb
<b>Beispiel</b> Zinn octoat <sup>1)</sup>	19 trüb	20 trüb	21 trüb
<b>Beispiel</b> Triethylamin <sup>2)</sup>	22 trüb	23 trüb	24 trüb
<b>Beispiel</b> N,N-Dimethylcyclohexylamin <sup>2)</sup>	25 trüb	26 trüb	27 trüb
<b>Beispiel</b> Triethylendiamin in Dipropylenglykol <sup>2)</sup>	28 trüb	29 trüb	30 trüb
<b>Beispiel</b> 4-Methylmorpholin <sup>2)</sup>	31 trüb	32 trüb	33 trüb
<b>Beispiel</b> 1-Methylimidazol <sup>2)</sup>	34 trüb	35 trüb	36 trüb
<b>Beispiel</b> Dimethylbenzylamin <sup>2)</sup>	37 trüb	38 trüb	39 trüb
<b>Beispiel</b> 1,8-Diazobicyclo[5,4,0]undecene-7 <sup>2)</sup>	40 trüb	41 trüb	42 trüb
<b>Beispiel</b> 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro- pyrimidin <sup>3)</sup>	43 klar	44 klar	45 klar

- 10 Bezugsquelle 1) Air Products and Chemicals, Inc.  
2) BASF AG  
3) gemäß DE-A 2 439 550



### Patentansprüche

1. Lösemittelfreie, raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme bestehend aus

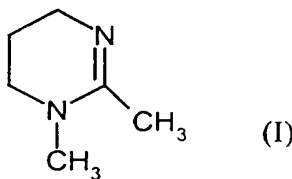
A) einer Polyisocyanatkomponente, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat des Molekulargewichtsbereichs (ohne Einbeziehung des Blockierungsmittels) von 168 bis 25000, dessen NCO-Gruppen zu mindestens 95 Mol% durch Reaktion mit mindestens einem, phenolische OH-Gruppen aufweisenden Kohlenwasserstoffharz mit einem Hydroxylgruppengehalt, berechnet als OH, Molekulargewicht = 17, von 0,1% bis 10,0% reversibel blockiert sind,

B) mindestens einem organischen Amin mit mindestens 2 primären Aminogruppen,

C) Oxirangruppen aufweisende Verbindungen, die im Durchschnitt mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül enthalten

und

D) 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin der Formel (I)



als Katalysator.

2. Lösemittelfreie, raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A) aus mindestens einem Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren auf Basis von (i) aromatische

5 Polyisocyanaten des Molekulargewichtsbereichs 174 bis 300 und (ii) Ether- und/oder Estergruppen aufweisenden organischen Polyhydroxylverbindungen des Molekulargewichtsbereichs 1 000 bis 8 000 besteht, dessen Isocyanatgruppen durch Reaktion mit mindestens einem phenolische OH-Gruppen aufweisenden Kohlenwasserstoffharz reversibel blockiert sind.

10 3. Lösemittelfreie, raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanatgruppen der Komponente A) durch Reaktion mit einem bei Raumtemperatur flüssigen, phenolische OH-Gruppen aufweisenden Kohlenwasserstoffharz mit einem Hydroxylgruppengehalt von 1,5 % bis 4,0 % reversibel blockiert sind.

15 4. Lösemittelfreie, raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente B) um mindestens ein Diamin mit mindestens einem cycloaliphatischen Ring mit einem maximalen Molekulargewicht von 500 handelt.

20 5. Reaktivsysteme gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente C) um flüssige Epoxidharze auf Basis von Epichlorhydrin und Diphenylolpropan-2.2 (Bisphenol A) oder Diphenylolmethan (Bisphenol F) bzw. deren Mischungen handelt.

25 6. Lösemittelfreie, raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente D) in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A) und C), eingesetzt wird.

30 7. Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen lösemittelfreien, raumtemperaturhärtenden Reaktivsysteme nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten A), B), und gegebenenfalls C) zusammen- gemischt werden.

- 5           8.     Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen lösemittelfreien, raumtemperaturhärtenden Reaktivsysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente D) zunächst in Komponente B) gegeben wird und anschließend mit dem Komponenten A) und gegebenenfalls C) abgemischt wird.
- 10          9.     Verwendung der lösemittelfreien Reaktivsysteme gemäß Anspruch 1, gegebenenfalls in Kombination mit den in der Kunststoff- und Beschichtungstechnologie üblichen Katalysatoren, Hilfs- und Zusatzstoffen zur Herstellung von bei Raumtemperatur härtenden Klebstoffen, Dichtungsmassen, Vergußmassen, Formteilen oder Beschichtungen.
- 15          10.    Verwendung der lösemittelfreien Reaktivsysteme gemäß Anspruch 1 zum Beschichten von metallischen Substraten.
11.    Verwendung der lösemittelfreien Reaktivsysteme gemäß Anspruch 1 für Korrosionsschutzbeschichtungen.
- 20          12.    Verwendung der lösemittelfreien Reaktivsysteme gemäß Anspruch 1 für Ballasttankbeschichtungen.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.

PCT/EP 00/06801

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/80 C08G18/32 C08G18/00 C08G18/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 912 566 A (ANDREWS CHRISTOPHER MICHAEL ET AL) 14 October 1975 (1975-10-14) column 1, line 63 -column 2, line 28	1-12
A	DE 21 52 606 A (BAYER AG) 26 April 1973 (1973-04-26) cited in the application page 14, line 1 -page 14, line 32 examples 1,2 claim 1	1-12
A	EP 0 688 803 A (BAYER AG) 27 December 1995 (1995-12-27) page 3, line 32 -page 3, line 56 examples 1,5 claims 1,5,6	1-12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 October 2000

Date of mailing of the international search report

16/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/06801

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 30 23 202 A (HENKEL KGAA) 14 January 1982 (1982-01-14) page 3, line 24 -page 4, line 21 claim 1	1-12
A	EP 0 159 488 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 30 October 1985 (1985-10-30) page 4, line 1 -page 4, line 20 claim 1	1-12
P,A	EP 0 950 675 A (BAYER AG) 20 October 1999 (1999-10-20) examples 2,5-8 claim 1	1-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06801

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3912566 A	14-10-1975	GB 1420336 A	07-01-1976
		CA 995120 A	17-08-1976
		DE 2346404 A	11-04-1974
		FR 2200343 A	19-04-1974
		JP 1119709 C	28-10-1982
		JP 49133432 A	21-12-1974
		JP 57010152 B	25-02-1982
		NL 7312716 A	20-03-1974
DE 2152606 A	26-04-1973	BE 790295 A	19-04-1973
		FR 2156910 A	01-06-1973
		GB 1399257 A	02-07-1975
		IT 966420 B	11-02-1974
		NL 7214252 A,B,	25-04-1973
EP 0688803 A	27-12-1995	DE 4421816 A	04-01-1996
		AT 176257 T	15-02-1999
		CA 2152149 A	23-12-1995
		DE 59504957 D	11-03-1999
		ES 2128613 T	16-05-1999
		US 5510432 A	23-04-1996
DE 3023202 A	14-01-1982	NONE	
EP 0159488 A	30-10-1985	DE 3415336 A	31-10-1985
		AT 27446 T	15-06-1987
		CA 1231979 A	26-01-1988
		DE 3560196 D	02-07-1987
		JP 60237030 A	25-11-1985
		US 4702809 A	27-10-1987
EP 0950675 A	20-10-1999	DE 19816570 A	21-10-1999
		JP 11322882 A	26-11-1999
		NO 991766 A	18-10-1999
		US 6060574 A	09-05-2000





# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06801

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/80 C08G18/32 C08G18/00 C08G18/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 912 566 A (ANDREWS CHRISTOPHER MICHAEL ET AL) 14. Oktober 1975 (1975-10-14) Spalte 1, Zeile 63 -Spalte 2, Zeile 28	1-12
A	DE 21 52 606 A (BAYER AG) 26. April 1973 (1973-04-26) in der Anmeldung erwähnt Seite 14, Zeile 1 -Seite 14, Zeile 32 Beispiele 1,2 Anspruch 1	1-12
A	EP 0 688 803 A (BAYER AG) 27. Dezember 1995 (1995-12-27) Seite 3, Zeile 32 -Seite 3, Zeile 56 Beispiele 1,5 Ansprüche 1,5,6	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Oktober 2000

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

16/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06801

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 30 23 202 A (HENKEL KGAA) 14. Januar 1982 (1982-01-14) Seite 3, Zeile 24 -Seite 4, Zeile 21 Anspruch 1	1-12
A	EP 0 159 488 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 30. Oktober 1985 (1985-10-30) Seite 4, Zeile 1 -Seite 4, Zeile 20 Anspruch 1	1-12
P,A	EP 0 950 675 A (BAYER AG) 20. Oktober 1999 (1999-10-20) Beispiele 2,5-8 Anspruch 1	1-12

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06801

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3912566 A	14-10-1975	GB 1420336 A CA 995120 A DE 2346404 A FR 2200343 A JP 1119709 C JP 49133432 A JP 57010152 B NL 7312716 A	07-01-1976 17-08-1976 11-04-1974 19-04-1974 28-10-1982 21-12-1974 25-02-1982 20-03-1974
DE 2152606 A	26-04-1973	BE 790295 A FR 2156910 A GB 1399257 A IT 966420 B NL 7214252 A, B,	19-04-1973 01-06-1973 02-07-1975 11-02-1974 25-04-1973
EP 0688803 A	27-12-1995	DE 4421816 A AT 176257 T CA 2152149 A DE 59504957 D ES 2128613 T US 5510432 A	04-01-1996 15-02-1999 23-12-1995 11-03-1999 16-05-1999 23-04-1996
DE 3023202 A	14-01-1982	KEINE	
EP 0159488 A	30-10-1985	DE 3415336 A AT 27446 T CA 1231979 A DE 3560196 D JP 60237030 A US 4702809 A	31-10-1985 15-06-1987 26-01-1988 02-07-1987 25-11-1985 27-10-1987
EP 0950675 A	20-10-1999	DE 19816570 A JP 11322882 A NO 991766 A US 6060574 A	21-10-1999 26-11-1999 18-10-1999 09-05-2000



Lösemittelfreie, raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme und ihre Verwendung zur Herstellung von Klebstoffen, Dichtungsmassen, Vergußmassen, Formteilen oder Beschichtungen.

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige, lösemittelfreie, raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme auf Basis von blockierten Polyisocyanaten, organischem Amin mit mindestens zwei primären Aminogruppen, Verbindungen mit Oxirangruppen und 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin sowie Verfahren zur Herstellung dieser lösemittelfreien, raumtemperaturhärtenden Reaktivsysteme.

10

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung dieser lösemittelfreien Reaktivsysteme zur Herstellung von bei Raumtemperatur härtenden Klebstoffen, Dichtungsmassen, Vergußmassen, Formteilen oder Beschichtungen, z.B. zum Beschichten von Ballasttanks.

15

Polyamin/Epoxidharz-Systeme zeichnen sich u.a. durch exzellente Metallhaftung, sehr gute Chemikalienbeständigkeit und hervorragende Korrosionsschutzeigenschaften aus. Bei lösemittelhaltigen Formulierungen und Pulverlacksystemen können durch den Einsatz von Epoxidharzen mit hohen Molmassen und/oder Polyaminoamiden, z.B. auf der Basis von Dimerfettsäuren, als Härter vernetzte Filme mit hoher Flexibilität erhalten werden. Beschichtungen auf der Basis von lösemittelfreien Flüssigharzen und lösemittelfreien, aminischen Härtern sind aufgrund der niedrigen Molmassen der Epoxidharze und der daraus resultierenden hohen Netzwerkdicke spröde. Daher kommen in lösemittelfreien Formulierungen heutzutage z.B. Teerersatzstoffe, z.B. Cumaronharze, zur Plastifizierung zum Einsatz. Insbesondere bei Verwendung größerer Mengen an Kohlenwasserstoffharzen neigen derartige Beschichtungen, infolge Migration der nichtfunktionellen Bestandteile, zur Langzeitversprödung.

20

25

30

Eine gute und dauerhafte Elastifizierung der Epoxidharze lässt sich durch Kombination mit Polyurethanen erreichen. So wurden z. B. in der DE-A 2 338 256 hochmolekulare aminterminierte Polyetherurethanharnstoffe durch Reaktion von freien Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren mit Aminen in stark verdünnten  
5 Lösungen hergestellt und anschließend mit Epoxidharzen ausgehärtet.

Der Einsatz der hierzu erforderlichen, insbesondere aromatischen Lösungsmittel ist in der Praxis sowohl vom technischen als auch physiologischen Standpunkt aus nachteilig. Andererseits ist die Viskosität der lösemittelfreien Reaktionsprodukte, wie  
10 sie gemäß der DE-A 2 338 256 gezielt hergestellt werden, für die Anwendung in der Praxis zu hoch.

In der DE-A 2 418 041 wird ein Verfahren zur Herstellung von elastifizierten Formteilen und Flächengebilden beschrieben, gemäß welchem Epoxid- mit Aminverbindungen umgesetzt werden, die durch Hydrolyse prepolymerer Ketimine bzw.  
15 Enamine erhalten werden. Mit diesem Verfahren sind chemikalienfeste, gut haftende Duomere mit verbesserten Eigenschaften herstellbar.

Das in dieser Veröffentlichung beschriebene Verfahren ist jedoch verfahrenstechnisch aufwendig und somit teuer.  
20

Die DE-A 2 152 606 beschreibt Reaktivsysteme auf Basis Alkylphenol-blockierter Polyisocyanate und Polyamine, die gegebenenfalls auch in Kombination mit Epoxidharzen ausgehärtet werden können. Auch diese Reaktivsysteme sind mit einigen  
25 anwendungstechnischen Nachteilen behaftet: Zum einen haben die Reaktivsysteme eine relativ hohe Viskosität, zum anderen ist das freiwerdende Blockierungsmittel von vergleichsweise niedrigem Molekulargewicht, so dass es mit der Zeit aus der Beschichtung auswandert, was zu Haftungsproblemen führen kann. Außerdem genügt das Niveau der mechanischen Eigenschaften nicht allen Anforderungen der  
30 Technik.

Um eine gezielte Reaktion von Polyisocyanatprepolymeren mit überschüssigen Mengen Diamin zu ermöglichen, wurde daher vielfach vorgeschlagen, die Polyisocyanate in blockierter Form einzusetzen, so z.B. beschrieben in CA-A 1 219 986, EP-A 293 110 oder EP-A 82 983. All diesen Veröffentlichungen ist gemeinsam, dass als  
5 bevorzugte Blockierungsmittel Phenole oder substituierte Phenole eingesetzt werden. Nach erfolgter Reaktion mit den Polyaminen können diese Substanzen aufgrund ihres hohen Siedepunkts nicht oder nur unvollständig destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Das Verbleiben der gegebenenfalls substituierten Phenole in der Abmischung bzw. in der Kunststoffmasse führt aber zu den bereits erwähnten  
10 Nachteilen.

In den letztgenannten Veröffentlichungen wird zwar darauf hingewiesen, dass prinzipiell auch die anderen in der Polyurethanchemie üblichen Blockierungsmittel verwendet werden können. Solche in der Polyurethanchemie gebräuchlichen Blockierungsmittel sind Oxime, Caprolactam, Malonsäureester und Acetessigester. Da  
15 keines dieser Blockierungsmittel im Verlauf der Epoxidhärtung in das Polymergerüst eingebaut werden kann, und derartige Verbindungen normalerweise keine Verwendung in der herkömmlichen Amin-Epoxid-Chemie finden, bietet die Verwendung solcher Blockierungsmittel anstelle der bevorzugt eingesetzten, gegebenenfalls substituierten Phenole, keine großen Vorteile.  
20

Gemäß EP-A 457 089 werden dagegen sekundäre Amine mit vorzugsweise niedrigem Siedepunkt als Blockierungsmittel eingesetzt. Verbleiben diese Amine nach der Deblockierung in der Reaktionsmischung, kommt es leicht zu einer  
25 Geruchsbelästigung. Nach dem Einsatz in Epoxid-Systemen kann das sekundäre Amin zwar prinzipiell in das System eingebaut werden, dies wird allerdings vor allem bei Anwendungen bei tiefen Temperaturen (z.B. Raumtemperatur) relativ langsam geschehen, wodurch ein Teil der Amine die Applikation verlassen wird.

30 In einer besonders bevorzugten Anwendung wird das aminische Blockierungsmittel nach der Deblockierung aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Diese Verfahrens-

weise führt zwar zu Produkten ohne Geruchsbelästigung, ist aber sehr aufwendig und somit teuer.

5 Es war daher die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme auf Basis von blockierten Polyisocyanaten, Polyaminen und Oxiran-

gruppen-aufweisenden Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die nicht mit den Nachteilen der Systeme des Standes der Technik behaftet sind.

10 Gegenstand der Erfindung sind lösemittelfreie, raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme bestehend aus

15 A) einer Polyisocyanatkomponente, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat des Molekulargewichtsbereichs (ohne Einbeziehung des Blockierungsmittels) von 168 bis 25000, dessen NCO-Gruppen zu mindestens 95 Mol% durch Reaktion mit mindestens einem, phenolische OH-

Gruppen aufweisenden Kohlenwasserstoffharz mit einem Hydroxylgruppengehalt, berechnet als OH, Molekulargewicht = 17, von 0,1% bis 10,0% reversibel blockiert sind,

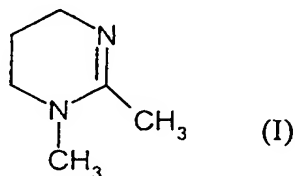
20 B) mindestens einem organischen Amin mit mindestens 2 primären Aminogruppen,

C) Oxirangruppen aufweisende Verbindungen, die im Durchschnitt mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül enthalten

25 und

D) 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin der Formel (I)





als Katalysator.

5 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser lösemittelfreien, raumtemperaturhärtenden Reaktivsysteme, gegebenenfalls in Kombination mit den in der Kunststoff- und Beschichtungstechnologie üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, zur Herstellung von Klebstoffen, Dichtungsmassen, Vergußmassen, Formteilen oder Beschichtungen.

10 Der Erfindung liegt die überraschende Beobachtung zugrunde, dass in Gegenwart des 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidins der Formel (I) als Katalysator die Reaktion von Epoxidharz/Amin und blockiertem Isocyanat/Amin so eingestellt werden kann, dass die erfindungsgemäßen lösemittelfreien, raumtemperaturhärtenden Reaktivsysteme einen einheitlichen Film ergeben.

15 Geeignete Polyisocyanate zur Herstellung der Komponente A) sind organische Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische mit einem (mittleren), aus Isocyanatgehalt und Funktionalität bestimmten Molekulargewicht von 168 bis 25 000, vorzugsweise 1 000 bis 12 000. Geeignete Ausgangspolyisocyanate sind die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Isocyanate wie Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, die isomeren Diphenylmethandiisocyanate sowie deren höheren Homologen wie sie durch Phosgenierung von Anilin/Formaldehyd-Kondensationsprodukten entstehen, 2,4-, und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie deren technische Gemische. Ebenfalls geeignet sind die an sich be-

20

25 bekannten Folgeprodukte der genannten Isocyanate mit Biuret-, Isocyanurat-, Imino-oxadiazindion-, Uretdion-, Allophanat und/oder Urethanstruktur.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Polyisocyanaten zur Herstellung der Ausgangs-  
verbindungen A) um Isocyanatgruppen aufweisende Prepolymere, wie sie in an sich  
bekannter Weise durch Umsetzung von nieder- oder höhermolekularen Poly-  
hydroxylverbindungen mit überschüssigen Mengen der vorstehend genannten Di-  
5 oder Polyisocyanate oder auch mit einem großen Überschuss der genannten Di- und  
Polyisocyanate und anschließende Entfernung des überschüssigen Polyisocyanates  
z.B. durch Dünnschichtdestillation erhalten werden können. Ganz besonders bevor-  
zugt werden zur Synthese der Prepolymeren aromatische Polyisocyanaten des Mole-  
kulargewichtsbereichs 174 bis 300 eingesetzt. Die Herstellung der Prepolymeren er-  
10 folgt im allgemeinen bei 40 bis 140°C, gegebenenfalls unter Mitverwendung von aus  
der Polyurethanchemie an sich bekannten Katalysatoren, wie beispielsweise metall-  
organischen Verbindungen wie Zinn(II)octoat, Dibutylzinn(II)diacetat, Dibutyl-  
zinn(II)dilaurat oder tertiären Aminen wie Triethylamin oder Diazabicyclooctan.

15 Zur Herstellung derartiger Prepolymere eignen sich niedermolekulare Polyhydroxyl-  
verbindungen des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 299 wie beispielsweise Ethylen-  
glykol, Propylenglykol-1,3- und Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, 2-  
Ethylhexandiol-1,3, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie niedermoleku-  
lare, Hydroxylgruppen aufweisende Ester derartiger Polyole mit Dicarbonsäuren der  
20 nachstehend beispielhaft genannten Art oder niedermolekulare Ethoxylierungs- oder  
Propoxylierungsprodukte derartiger einfacher Polyole oder beliebige Gemische  
derartiger modifizierter oder nicht modifizierter Alkohole.

Vorzugsweise werden jedoch zur Herstellung der Prepolymeren höhermolekulare  
25 Polyhydroxylverbindungen des Molekulargewichtsbereichs 300 bis 20 000, vorzugs-  
weise 1 000 bis 8 000, der aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Art einge-  
setzt. Höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen zur Herstellung der Prepoly-  
meren sind beispielsweise die den gemachten Angaben entsprechenden Polyester-  
polyole auf Basis von niedermolekularen einfachen Alkoholen der bereits beispiel-  
30 haft genannten Art und mehrbasischen Carbonsäuren wie beispielsweise Adipin-  
säure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydro-

phtalsäure, Maleinsäure, den Anhydriden derartiger Säuren oder beliebigen Gemischen derartiger Säuren bzw. Anhydriden. Auch obigen Angaben entsprechende Hydroxylgruppen-aufweisende Polylactone, insbesondere Poly- $\epsilon$ -caprolactone sind zur Herstellung der Prepolymeren bzw. Semipolymeren geeignet.

5

Zur Herstellung der Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren ebenfalls gut geeignet sind die den obigen Ausführungen entsprechenden Polyetherpolyole, wie sie in an sich bekannte Weise durch Alkoxylierung von geeigneten Startermolekülen zugänglich sind. Geeignete Startermoleküle sind beispielsweise die oben bereits genannten einfachen Polyole, Wasser, organische Polyamine mit mindestens zwei N-H-Bindungen oder beliebige Gemische derartiger Startermoleküle. Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.

10

Auch die den oben gemachten Angaben entsprechenden Polytetramethylenglykopolyether, wie sie in bekannter Weise durch kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran zugänglich sind, sind gut zur Herstellung der Prepolymeren geeignet.

15

Zur Herstellung der Prepolymeren ferner geeignet sind die den obigen Ausführungen entsprechenden, Hydroxylgruppen-aufweisenden Polycarbonate, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von einfachen Diolen der oben genannten Art mit Diarylcarbonaten, wie beispielsweise Diphenylcarbonat oder Phosgen hergestellt werden können.

20

Geeignet zur Herstellung der NCO-Gruppen aufweisenden Prepolymere sind ferner Polythioetherpolyole, wie sie zum Beispiel durch Polykondensation des Thiodiglykols mit sich selbst oder mit Diolen und/oder Polyolen der genannten Art erhalten werden können.

25

30

Ferner eignen sich Polyacetale, wie z.B. Polykondensationsprodukte aus Formaldehyd und Diolen bzw. Polyolen der genannten Art, wie sie unter Verwendung von sauren Katalysatoren wie Phosphorsäure oder p-Toluolsulfonsäure erhalten werden können.

5

Selbstverständlich können auch Gemische der beispielhaft genannten Hydroxylverbindungen zur Herstellung der Prepolymeren eingesetzt werden.

10 Besonders bevorzugte Polyisocyanate zur Herstellung der beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Ausgangsverbindungen A) sind Prepolymere auf Basis aromatischer Polyisocyanate der vorstehend genannten Art, z.B. 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat.

15 Zur Herstellung der erfindungsgemäß als Komponente A) eingesetzten blockierten Polyisocyanate geeignete phenolische OH-Gruppen aufweisende Kohlenwasserstoffharze sind solche der allgemein bekannten Art wie sie beispielhaft beschrieben werden in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 12, Seite 539 bis 545, (Verlag Chemie, Weinheim 1976), Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Auflage, Bd. 12, Seite 852 bis 869, (John Wiley & Sons, 20 New York 1980) oder Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Bd. 7, Seite 758 bis 782, (John Wiley & Sons, New York 1987). Beispiele für geeignete phenolische OH-Gruppen aufweisende Kohlenwasserstoffharze sind Cumaron-Inden-Harze, Petroleumharze oder Terpenharze.

25 Derartige phenolische OH-Gruppen aufweisende Kohlenwasserstoffharze werden typischerweise hergestellt durch Copolymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen der nachstehend genannten Art mit Phenol in Gegenwart von starken Säuren oder Katalysatoren vom Friedel-Crafts-Typ. Geeignete ungesättigte Kohlenwasserstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren OH-funktionellen Kohlenwasserstoffharze sind die bei der Crackung von Naphtha oder Gasöl anfallenden  
30 Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Buten, Butadien, Penten, Piperylen, Isopren.

Cyclopentadien, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol, Dicyclopentadien, Methyl-  
dicyclopentadien, Inden, Methylin. Als ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die zur  
Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren OH-funktionellen Kohlenwasser-  
stoffharze einsetzbar sind, eignen sich außerdem Terpenharze wie beispielsweise  $\alpha$ -  
5 Pinen,  $\beta$ -Pinen, Dipenten, D-Limonen oder Terpentin. Einsetzbare Kohlenwasser-  
stoffharze weisen einen Hydroxylgruppengehalt, berechnet als OH, Molekular-  
gewicht = 17, von 0,1% bis 10,0% und bevorzugt einen Hydroxylgruppengehalt von  
1,0% bis 6,0% auf. Besonders bevorzugt werden bei Raumtemperatur flüssige  
Kohlenwasserstoffharze mit einem Hydroxylgruppengehalt von 1,5% bis 4,0% zur  
10 Herstellung der Komponente A) eingesetzt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß als Komponente A) geeigneten Polyisocyanate  
mit reversibel blockierten Isocyanatgruppen erfolgt durch Umsetzung von orga-  
nischen Polyisocyanaten der vorstehend genannten Art bei Temperaturen von 40°C  
15 bis 150°C, vorzugsweise bei 50°C bis 100°C mit vorstehend näher charakterisierten  
phenolische OH-Gruppen aufweisenden Kohlenwasserstoffharzen. Die Menge des  
bei der Blockierungsreaktion eingesetzten, phenolische OH-Gruppen aufweisenden  
Kohlenwasserstoffharzes sollte zumindest 95 Mol% der Menge der zu blockierenden  
NCO-Gruppen entsprechen. Ein geringer Überschuss an Blockierungsmittel kann  
20 zweckmäßig sein, um eine vollständige Reaktion aller Isocyanatgruppen zu gewähr-  
leisten. In der Regel beträgt der Überschuss nicht mehr als 20 Mol%, vorzugsweise  
nicht mehr als 15 Mol% und besonders bevorzugt nicht mehr als 10 Mol%, bezogen  
auf die zu blockierenden Isocyanatgruppen. Die Blockierungsreaktion wird vor-  
zugsweise unter Mitverwendung von aus der Polyurethanchemie an sich bekannten  
25 Katalysatoren, wie beispielsweise metallorganischen Verbindungen wie Zinn(II)  
octoat, Dibutylzinn (II) diacetat, Dibutylzinn(II) dilaurat oder tertiären Aminen wie  
Triethylamin oder Diazabicyclooctan durchgeführt. Die Blockierungsreaktion kann  
gegebenenfalls in Anwesenheit üblicher inerte Lösungsmittel bzw. Lacklösungs-  
mitteln wie beispielsweise Ethylacetat, Butylacetat, Methoxypropylacetat, Methyl-  
30 ethylketon, Methylisobutylketon, Toluol, Xylol, aromatische oder (cyclo-)ali-  
phatische Kohlenwasserstoffgemische oder beliebigen Gemischen derartiger

Lösungsmittel durchgeführt werden. Diese Lösemittel bzw. Lacklösemittel werden dann im Anschluss an die Synthese zum Erhalt von lösemittelfreien Reaktivsystemen z.B. destillativ wieder abgetrennt. Bevorzugt werden diese Umsetzungen lösemittelfrei durchgeführt.

5

Bei der Komponente B) der erfindungsgemäßen lösemittelfreien, raumtemperaturhärtenden Reaktivsysteme handelt es sich um Polyamine, die mindestens zwei primäre Aminogruppen pro Molekül und gegebenenfalls noch sekundäre Amingruppen aufweisen und vorzugsweise ein (mittleres) Molekulargewicht von 60 bis 500 be-  
10 sitzen. Geeignet sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,2- und 1,3- Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, die isomeren Xylylendiamine, 1,4-Diaminocyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,3-Diaminocyclopentan, 4,4'-Diaminodicyclohexylsulfon, 4,4'-Diaminodicyclohexylpropan-1,3, 4,4'-Diaminodicyclohexylpropan-2,2, 3,3'-Di-  
15 methyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 3-Aminomethyl-3,3,5-trimethylcyclohexylamin (Isophorondiamin), 3(4)-Aminomethyl-1-methylcyclohexylamin oder technisches Bisaminomethyltricyclodecan (TCD-Diamin) weiterhin auch solche Polyamine, die neben mindestens zwei primären Aminogruppen noch sekundäre Amino-  
gruppen aufweisen wie beispielsweise Diethylentriamin oder Triethylentetramin.

20

Besonders bevorzugt werden die Polyamine, insbesondere Diamine des genannten Molekulargewichtsbereichs, eingesetzt, die einen oder mehrere cycloaliphatische Ringe aufweisen. Hierzu gehören beispielsweise 1,4-Diaminocyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,3-Diaminocyclopentan, 4,4'-Diaminodicyclohexyl-  
25 sulfon, 4,4'-Diaminodicyclohexylpropan-1,3, 4,4'-Diaminodicyclohexylpropan-2,2, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 3-Aminomethyl-3,3,5-trimethylcyclohexylamin (Isophorondiamin), 3(4)-Aminomethyl-1-methylcyclohexylamin oder technisches Bisaminomethyltricyclodecan.

Ebenfalls einsetzbar als Komponente B) sind Addukte, die durch Umsetzung eines Überschusses der genannten Polyamine mit Epoxidharzen der nachstehend genannten Art hergestellt werden.

- 5 Weiterhin einsetzbar als Komponente B) sind Polyetheramine, die durch Umsetzung von Polyetherpolyolen mit Ammoniak hergestellt werden und beispielsweise von der Fa. Huntsman unter dem Handelsnamen Jeffamin® vertrieben werden.

- 10 Desweiteren sind auch Polyamidharze als Komponente B) geeignet. Derartige Polyamidharze, zu denen die Polyaminoamide und die Polyaminoimidazoline gehören, werden u.a. von Henkel unter dem Handelsnamen „Versamid®“ vertrieben.

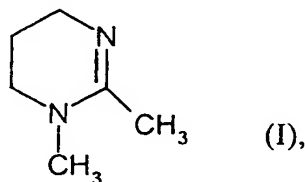
Selbstverständlich ist es auch möglich Gemische der genannte Polyamine als Komponente B) einzusetzen.

15

- Komponente C) sind Oxirangruppen-aufweisende Verbindungen. Geeignete Oxirangruppen-aufweisende Verbindungen sind Epoxidharze, die im Durchschnitt mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül enthalten. Beispiele für geeignete Epoxidharze sind Glycidylether von mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Butandiol, Hexandiol, Glycerin, hydriertem Diphenylolpropan oder mehrwertigen Phenolen wie z.B. Resorcin, 20 Diphenylolpropan-2,2 (Bisphenol A) Diphenylolmethan (Bisphenol F) oder Phenol-Aldehyd-Kondensaten. Es können auch Glycidylester mehrwertiger Carbonsäuren, wie Hexahydrophthalsäure oder dimerisierte Fettsäure verwendet werden.

- 25 Besonders bevorzugt ist der Einsatz von flüssigen Epoxidharzen auf Basis von Epichlorhydrin und Diphenylolpropan-2,2 (Bisphenol A) oder Diphenylolmethan (Bisphenol F) bzw. deren Mischungen. Gewünschtenfalls kann mit monofunktionellen Epoxidverbindungen die Viskosität der Mischungen gesenkt werden und dadurch die Verarbeitung verbessert werden. Beispiele hierfür sind aliphatische und aromatische 30 Glycidylether wie Butylglycidylether, Phenylglycidylether oder Glycidylester wie Versaticsäureglycidylester oder Epoxide wie Styroloxid oder 1,2-Epoxidodecan.

Komponente D) ist das 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin der Formel (I)



5

das z.B. nach der Lehre der DE-A 2 439 550 durch Umsetzung von N-Methyl-1,3-Propandiamin mit Acetessigsäurederivaten hergestellt werden kann. Es dient als Katalysator und wird bevorzugt in Mengen bis zu 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in Mengen von 0,7 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A) und C), eingesetzt.

10

15

20

Zur Herstellung der gebrauchsfertigen Mischungen wird Komponente D) in der Regel in Komponente B) gegeben. Sollte Komponente C) vorhanden sein, kann vorzugsweise Komponente A) und C) zusammen gegeben werden. Desweiteren können den Komponenten A), C) bzw. den Mischungen aus A) + C) und B) + D) die üblichen Hilfs- und Zusatzmittel wie beispielsweise Füllstoffe, Verlaufshilfsmittel, Pigmente, Lösungsmittel, Reaktionsbeschleuniger oder Viskositätsregulatoren zugesetzt werden. Beispielfhaft genannt seien Reaktionsbeschleuniger wie Salicylsäure, Bis-(dimethylamino-methyl)-phenol oder Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol, Füllstoffe wie Sande, Gesteinsmehl, Kieselsäure, Asbestmehl, Kaolin, Talkum, Metallpulver (z.B. Fe), Teer, Teerpech, Asphalte, Korkschrote, Polyamide, Weichmacher wie beispielsweise Phthalsäureester oder andere Viskositätsregulatoren wie beispielsweise Benzylalkohol.

25

Falls es die Applikation erforderlich macht, können den erfindungsgemäßen, lösemittelfreien Beschichtungssystemen selbstverständlich auch die dazu notwendige Menge Verdünnungsmittel zugesetzt werden.



Die erfindungsgemäßen lösemittelfreien, raumtemperaturhärtenden Reaktivsysteme eignen sich zur Herstellung von Beschichtungen, Klebstoffen, Dichtungsmassen, Vergußmassen oder Formteilen auf allen Anwendungsgebieten, wo gute Haftung, Chemikalienfestigkeit, sowie hohe Schlag- und Stoßfestigkeit, verbunden mit guter Flexibilität und Elastizität gefordert werden. Besonders gut geeignet sind die erfindungsgemäßen Systeme als Korrosionsschutzbeschichtungen. Insbesondere bei Belastung mit aggressiven Medien, wie beispielsweise bei der Ballasttank-Beschichtung zeichnen sich die Systeme durch eine gute Naßhaftung und eine gute Haftung unter Kothodenschutzbedingungen aus.

Erfindungswesentlich ist hier, dass lediglich mit Hilfe des 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin als Katalysator die Reaktion von Epoxidharz/Amin und blockiertem Isocyanat / Amin so eingestellt werden kann, so dass die erfindungsgemäßen lösemittelfreien, raumtemperaturhärtenden Reaktivsysteme z.B. einen einheitlichen Film bei RT ergeben.

## Beispiele

Alle Prozentangaben beziehen sich, soweit nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

### 5 Beispiel 1

1330 g eines Polyetherpolyols der OH-Zahl 42, hergestellt durch gleichzeitige Ethoxylierung und Propoxylierung (EO/PO-Verhältnis = 2:8) eines 2:1 Gemisches von Propylenglykol und Glycerin, werden mit 174 g 2,4-Diisocyanatotoluol  
10 5 Stunden bei 80°C prepolymerisiert, bis der theoretische NCO-Gehalt von 2,8 % erreicht ist.

Anschließend setzt man 800 g eines handelsüblichen Kohlenwasserstoffharzes mit einem Hydroxylgruppengehalt von 2,25 % (Novares LA 700, Handelsprodukt der Fa. VFT AG, Duisburg) zu, katalysiert mit 0,2 g Zinn(II)octoat und rührt 10 Stunden  
15 bei 60°C. Nach dieser Zeit ist im IR-Spektrum kein freies Isocyanat mehr nachweisbar. Das erhaltene blockierte Isocyanatprepolymer besitzt folgende Kenndaten:

blockierter NCO-Gehalt: 1,8%  
Viskosität (23°C): 62000 mPa·s

20

### Beispiel 2

Das NCO-Prepolymer wird wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Blockierungsreaktion wird in analoger Weise durchgeführt, jedoch werden 940 g eines  
25 anderen handelsüblichen Kohlenwasserstoffharzes mit einem Hydroxylgruppengehalt von 1,9 % eingesetzt (Novares LA 300, Handelsprodukt der Fa. VFT AG, Duisburg). Das erhaltene blockierte Isocyanatprepolymer besitzt folgende Kenndaten:

30 blockierter NCO-Gehalt: 1,7%  
Viskosität (23°C): 35000 mPa·s

**Beispiel 3**

381,3 g eines Polyetherpolyols mit der Funktionalität 2,6 und der OH-Zahl 43, hergestellt durch gleichzeitige Ethoxylierung und Propoxylierung (EO/PO-Verhältnis = 2:8) eines 2:1 Gemisches von Propylenglykol und Glycerin, und 845,6 g eines Polyetherdiols mit der OH-Zahl 29, hergestellt durch Propoxylierung von Propylenglykol und anschließender Ethoxylierung (EO/PO-Verhältnis = 2:8), werden nach Zusatz von 0,07 g 2-Chlorpropionsäure mit 126,8 g 2,4-Diisocyanato-toluol bei 60 – 65°C prepolymerisiert bis der theoretische NCO-Gehalt von 2,3 % erreicht ist.

Anschließend setzt man 645,9 g eines handelsüblichen Kohlenwasserstoffharzes mit einem OH-Gehalt von 1,8 % (Necirès EPX L2®, Handelsprodukt der Fa. Nevcin Polymers B. V., Uithoorn, Holland) zu, katalysiert mit 0,4 g Zinn(II)octoat und rührt bei 70 – 80°C bis der NCO-Gehalt unter 0,2 % liegt.

Blockierter NCO-Gehalt: 1,5 %

Viskosität (23°C): 24400 mPas

**Beispiele 4 - 45**

In den Beispielen wurde als Standard-Epoxydharze Epikote® 828, Handelsprodukt der Fa. Shell, Epoxydäquivalentgewicht 190, und als handelsüblicher Polyamin-Härter ein Addukt auf Basis Isophorondiamin/Epoxidharz mit einem Aminwert von 6,5 Eq/kg (Härter HY 847®, Handelsprodukt der Fa. Ciba Specialty Chemicals) mit den blockierten Isocyanat-Prepolymeren aus den Beispielen 1-3 sowie mit dem Katalysator vermischt und auf einem Deckel ca. 3 mm hoch ausgegossen.

Das Mischungsverhältnis EP-Harz/blockiertes NCO-Prepo/Polyamin war 60/40/24 bezogen auf Gewichtsteile. Die Katalysatorkonzentration betrug 1 % bezogen auf die Komponenten A) und C).

Anhand der Trübung, der bei Raumtemperatur über Nacht ausgehärteten Formkörper, wurde die Verträglichkeit bestimmt.

Man kann leicht erkennen, dass lediglich mit Hilfe des 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin als Katalysator die Reaktion von Epoxidharz mit Amin und blockiertem Isocyanat mit Amin so eingestellt werden kann, so dass die erfindungsgemäßen lösemittelfreien Reaktivsysteme bei Raumtemperaturtrocknung über Nacht klare Formkörper ergeben.

Name	NCO-Prepo aus Bsp. 1	NCO-Prepo aus Bsp. 2	NCO-Prepo aus Bsp. 3
<b>Beispiel</b> 2-Methyl-2-azanorboman <sup>1)</sup>	4 trüb	5 trüb	6 trüb
<b>Beispiel</b> 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan <sup>1)</sup>	7 trüb	8 trüb	9 trüb
<b>Beispiel</b> N-Cocomorpholin <sup>1)</sup>	10 trüb	11 trüb	12 trüb
<b>Beispiel</b> Dimethylcyclohexylamin <sup>1)</sup>	13 trüb	14 trüb	15 trüb
<b>Beispiel</b> Dibutyltindilaurat <sup>1)</sup>	16 trüb	17 trüb	18 trüb
<b>Beispiel</b> Zinn octoat <sup>1)</sup>	19 trüb	20 trüb	21 trüb
<b>Beispiel</b> Triethylamin <sup>2)</sup>	22 trüb	23 trüb	24 trüb
<b>Beispiel</b> N,N-Dimethylcyclohexylamin <sup>2)</sup>	25 trüb	26 trüb	27 trüb
<b>Beispiel</b> Triethylendiamin in Dipropylenglykol <sup>2)</sup>	28 trüb	29 trüb	30 trüb
<b>Beispiel</b> 4-Methylmorpholin <sup>2)</sup>	31 trüb	32 trüb	33 trüb
<b>Beispiel</b> 1-Methylimidazol <sup>2)</sup>	34 trüb	35 trüb	36 trüb
<b>Beispiel</b> Dimethylbenzylamin <sup>2)</sup>	37 trüb	38 trüb	39 trüb
<b>Beispiel</b> 1,8-Diazobicyclo[5,4,0]undecene-7 <sup>2)</sup>	40 trüb	41 trüb	42 trüb
<b>Beispiel</b> 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro- pyrimidin <sup>3)</sup>	43 klar	44 klar	45 klar

- 10 Bezugsquelle 1) Air Products and Chemicals, Inc.  
2) BASF AG  
3) gemäß DE-A 2 439 550

Patentansprüche

1. Lösemittelfreie, raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme bestehend aus

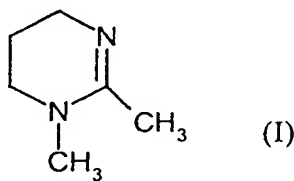
5 A) einer Polyisocyanatkomponente, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat des Molekulargewichtsbereichs (ohne Einbeziehung des Blockierungsmittels) von 168 bis 25000, dessen NCO-Gruppen zu mindestens 95 Mol% durch Reaktion mit mindestens einem, phenolische OH-Gruppen aufweisenden Kohlenwasserstoffharz mit einem Hydroxylgruppengehalt, berechnet als OH, Molekulargewicht = 17, von 0,1% bis 10,0% reversibel blockiert sind,

10 B) mindestens einem organischen Amin mit mindestens 2 primären Aminogruppen,

15 C) Oxirangruppen aufweisende Verbindungen, die im Durchschnitt mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül enthalten

und

20 D) 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin der Formel (I)



als Katalysator.

25

2. Lösemittelfreie, raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A) aus mindestens einem Iso-cyanatgruppen aufweisenden Prepolymeren auf Basis von (i) aromatische

- 5 Polyisocyanaten des Molekulargewichtsbereichs 174 bis 300 und (ii) Ether- und/oder Estergruppen aufweisenden organischen Polyhydroxylverbindungen des Molekulargewichtsbereichs 1 000 bis 8 000 besteht, dessen Isocyanatgruppen durch Reaktion mit mindestens einem phenolische OH-Gruppen aufweisenden Kohlenwasserstoffharz reversibel blockiert sind.
- 10 3. Lösemittelfreie, raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanatgruppen der Komponente A) durch Reaktion mit einem bei Raumtemperatur flüssigen, phenolische OH-Gruppen aufweisenden Kohlenwasserstoffharz mit einem Hydroxylgruppengehalt von 1,5 % bis 4,0 % reversibel blockiert sind.
- 15 4. Lösemittelfreie, raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente B) um mindestens ein Diamin mit mindestens einem cycloaliphatischen Ring mit einem maximalen Molekulargewicht von 500 handelt.
- 20 5. Reaktivsysteme gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente C) um flüssige Epoxidharze auf Basis von Epichlorhydrin und Diphenylolpropan-2.2 (Bisphenol A) oder Diphenylolmethan (Bisphenol F) bzw. deren Mischungen handelt.
- 25 6. Lösemittelfreie, raumtemperaturhärtende Reaktivsysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente D) in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A) und C), eingesetzt wird.
- 30 7. Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen lösemittelfreien, raumtemperaturhärtenden Reaktivsysteme nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten A), B), und gegebenenfalls C) zusammen- gemischt werden.

8. Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen lösemittelfreien, raumtemperaturhärtenden Reaktivsysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente D) zunächst in Komponente B) gegeben wird und anschließend mit dem Komponenten A) und gegebenenfalls C) abgemischt wird.
- 5
9. Verwendung der lösemittelfreien Reaktivsysteme gemäß Anspruch 1, gegebenenfalls in Kombination mit den in der Kunststoff- und Beschichtungstechnologie üblichen Katalysatoren, Hilfs- und Zusatzstoffen zur Herstellung von bei Raumtemperatur härtenden Klebstoffen, Dichtungsmassen, Vergußmassen, Formteilen oder Beschichtungen.
- 10
10. Verwendung der lösemittelfreien Reaktivsysteme gemäß Anspruch 1 zum Beschichten von metallischen Substraten.
- 15
11. Verwendung der lösemittelfreien Reaktivsysteme gemäß Anspruch 1 für Korrosionsschutzbeschichtungen.
12. Verwendung der lösemittelfreien Reaktivsysteme gemäß Anspruch 1 für Ballasttankbeschichtungen.
- 20





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. National Application No.

PCT/EP 00/06801

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/80 C08G18/32 C08G18/00 C08G18/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 912 566 A (ANDREWS CHRISTOPHER MICHAEL ET AL) 14 October 1975 (1975-10-14) column 1, line 63 -column 2, line 28	1-12
A	DE 21 52 606 A (BAYER AG) 26 April 1973 (1973-04-26) cited in the application page 14, line 1 -page 14, line 32 examples 1,2 claim 1	1-12
A	EP 0 688 803 A (BAYER AG) 27 December 1995 (1995-12-27) page 3, line 32 -page 3, line 56 examples 1,5 claims 1,5,6	1-12
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 October 2000

Date of mailing of the international search report

16/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/06801

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 30 23 202 A (HENKEL KGAA) 14 January 1982 (1982-01-14) page 3, line 24 -page 4, line 21 claim 1	1-12
A	EP 0 159 488 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 30 October 1985 (1985-10-30) page 4, line 1 -page 4, line 20 claim 1	1-12
P, A	EP 0 950 675 A (BAYER AG) 20 October 1999 (1999-10-20) examples 2,5-8 claim 1	1-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06801

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3912566 A	14-10-1975	GB 1420336 A CA 995120 A DE 2346404 A FR 2200343 A JP 1119709 C JP 49133432 A JP 57010152 B NL 7312716 A	07-01-1976 17-08-1976 11-04-1974 19-04-1974 28-10-1982 21-12-1974 25-02-1982 20-03-1974
DE 2152606 A	26-04-1973	BE 790295 A FR 2156910 A GB 1399257 A IT 966420 B NL 7214252 A,B,	19-04-1973 01-06-1973 02-07-1975 11-02-1974 25-04-1973
EP 0688803 A	27-12-1995	DE 4421816 A AT 176257 T CA 2152149 A DE 59504957 D ES 2128613 T US 5510432 A	04-01-1996 15-02-1999 23-12-1995 11-03-1999 16-05-1999 23-04-1996
DE 3023202 A	14-01-1982	NONE	
EP 0159488 A	30-10-1985	DE 3415336 A AT 27446 T CA 1231979 A DE 3560196 D JP 60237030 A US 4702809 A	31-10-1985 15-06-1987 26-01-1988 02-07-1987 25-11-1985 27-10-1987
EP 0950675 A	20-10-1999	DE 19816570 A JP 11322882 A NO 991766 A US 6060574 A	21-10-1999 26-11-1999 18-10-1999 09-05-2000



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06801

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/80 C08G18/32 C08G18/00 C08G18/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 912 566 A (ANDREWS CHRISTOPHER MICHAEL ET AL) 14. Oktober 1975 (1975-10-14) Spalte 1, Zeile 63 -Spalte 2, Zeile 28	1-12
A	DE 21 52 606 A (BAYER AG) 26. April 1973 (1973-04-26) in der Anmeldung erwähnt Seite 14, Zeile 1 -Seite 14, Zeile 32 Beispiele 1,2 Anspruch 1	1-12
A	EP 0 688 803 A (BAYER AG) 27. Dezember 1995 (1995-12-27) Seite 3, Zeile 32 -Seite 3, Zeile 56 Beispiele 1,5 Ansprüche 1,5,6	1-12

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Oktober 2000

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

16/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intr. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06801

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 30 23 202 A (HENKEL KGAA) 14. Januar 1982 (1982-01-14) Seite 3, Zeile 24 -Seite 4, Zeile 21 Anspruch 1	1-12
A	EP 0 159 488 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 30. Oktober 1985 (1985-10-30) Seite 4, Zeile 1 -Seite 4, Zeile 20 Anspruch 1	1-12
P,A	EP 0 950 675 A (BAYER AG) 20. Oktober 1999 (1999-10-20) Beispiele 2,5-8 Anspruch 1	1-12

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06801

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3912566 A	14-10-1975	GB 1420336 A	07-01-1976
		CA 995120 A	17-08-1976
		DE 2346404 A	11-04-1974
		FR 2200343 A	19-04-1974
		JP 1119709 C	28-10-1982
		JP 49133432 A	21-12-1974
		JP 57010152 B	25-02-1982
		NL 7312716 A	20-03-1974
DE 2152606 A	26-04-1973	BE 790295 A	19-04-1973
		FR 2156910 A	01-06-1973
		GB 1399257 A	02-07-1975
		IT 966420 B	11-02-1974
		NL 7214252 A, B,	25-04-1973
EP 0688803 A	27-12-1995	DE 4421816 A	04-01-1996
		AT 176257 T	15-02-1999
		CA 2152149 A	23-12-1995
		DE 59504957 D	11-03-1999
		ES 2128613 T	16-05-1999
		US 5510432 A	23-04-1996
DE 3023202 A	14-01-1982	KEINE	
EP 0159488 A	30-10-1985	DE 3415336 A	31-10-1985
		AT 27446 T	15-06-1987
		CA 1231979 A	26-01-1988
		DE 3560196 D	02-07-1987
		JP 60237030 A	25-11-1985
		US 4702809 A	27-10-1987
EP 0950675 A	20-10-1999	DE 19816570 A	21-10-1999
		JP 11322882 A	26-11-1999
		NO 991766 A	18-10-1999
		US 6060574 A	09-05-2000





Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

8

Applicant's or agent's file reference Le A 33 697-WO Eck	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/06801	International filing date (day/month/year) 17 July 2000 (17.07.00)	Priority date (day/month/year) 28 July 1999 (28.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 18/80		
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>                    </u> sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 15 January 2001 (15.01.01)	Date of completion of this report 02 July 2001 (02.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/06801

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-16, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-12, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/06801

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Ciaims	1-12	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

Novelty: None of the citations describes reactive systems based on epoxy resin, phenol-blocked polyisocyanates and organic amines, the reactivity of which is catalysed by 2,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidine (PCT Article 33(2)).

Inventive step: DE-A-2 152 606, cited in the application, is the closest prior art and describes reactive systems based on polyamine-hardened epoxides which also contain alkylphenol-blocked polyisocyanates. The differentiating feature is the specific catalysis as per the application using a tetrahydropyrimidine.

The application addresses the problem of overcoming certain disadvantages of materials as per the prior art (see page 2, line 21 to page 4, line 8), in particular the production of clear (transparent) coatings or moulded bodies. As is shown by the series of experiments as per page 16 of the application, this is only achieved when 2,3-dimethyl-tetrahydropyrimidine is used as a catalyst, whereas other catalysts which have structural similarities produce cloudy systems. This was not apparent from the known prior art and therefore substantiates an inventive step.



**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/EP 00/06801

Industrial applicability: No objections.





# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

REC'D 30 JUL 2001

V/IPO PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T/6


Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 697-WO Eck	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06801	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17/07/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 28/07/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G18/80		
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  15/01/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  02.07.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Heidenhain, R  Tel. Nr. +49 89 2399 8673





**I. Grundlag des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-16                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-12                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:
- ☐ Ansprüche,                Nr.:
- ☐ Zeichnungen,            Blatt:



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06801

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**



**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

Neuheit: Keines der zitierten Dokumente beschreibt Reaktivsysteme auf Basis Epoxydharz, phenolblockierte Polyisocyanate und organische Amine dessen Reaktivität durch 2,3-dimethyl-3,4,5,6-Tetrahydropyrimidin katalysiert wird (Art. 33,2 PCT).

Erfinderische Tätigkeit: Nächstliegendes Dokument ist die in der Anmeldung zitierte DE-A-2 152 606. Darin werden Reaktivsysteme auf Basis Polyamin gehärteter Epoxiden die auch Alkylphenol blockierte Polyisocyanate enthalten beschrieben. Unterscheidungsmerkmal ist die anmeldungsgemäße, spezifische Katalyse mittels eines Tetrahydropyrimidins.

Aufgabe war es bestimmte Nachteile von Massen gemäß Stand der Technik zu überwinden (s.S. 2, Zeile 21 bis S.4, Zeile 8), insbesondere die Herstellung klarer (transparenter) Beschichtungen bzw. Formkörper. Wie die Versuchsreihe gemäß S. 16 der Anmeldung zeigt, gelingt dies lediglich bei Verwendung von 2,3-dimethyl-Tetrahydropyrimidin als Katalysator, während andere Katalysatoren die strukturelle Ähnlichkeiten aufweisen trübe Systeme ergeben. Dies war aus dem bekannten Stand der Technik nicht ersichtlich und kann folglich erfinderische Tätigkeit begründen.

Gewerbliche Anwendbarkeit: keine Einwendungen.





# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen  <b>PCT/EP 00/ 06801</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>17/07/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)  <b>28/07/1999</b>
Anmelder  <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

#### 1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbaren **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

#### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

#### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.



## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/80 C08G18/32 C08G18/00 C08G18/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 912 566 A (ANDREWS CHRISTOPHER MICHAEL ET AL) 14. Oktober 1975 (1975-10-14) Spalte 1, Zeile 63 -Spalte 2, Zeile 28 ---	1-12
A	DE 21 52 606 A (BAYER AG) 26. April 1973 (1973-04-26) in der Anmeldung erwähnt Seite 14, Zeile 1 -Seite 14, Zeile 32 Beispiele 1,2 Anspruch 1 ---	1-12
A	EP 0 688 803 A (BAYER AG) 27. Dezember 1995 (1995-12-27) Seite 3, Zeile 32 -Seite 3, Zeile 56 Beispiele 1,5 Ansprüche 1,5,6 --- -/--	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 30 23 202 A (HENKEL KGAA) 14. Januar 1982 (1982-01-14) Seite 3, Zeile 24 -Seite 4, Zeile 21 Anspruch 1 ---	1-12
A	EP 0 159 488 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 30. Oktober 1985 (1985-10-30) Seite 4, Zeile 1 -Seite 4, Zeile 20 Anspruch 1 ---	1-12
P,A	EP 0 950 675 A (BAYER AG) 20. Oktober 1999 (1999-10-20) Beispiele 2,5-8 Anspruch 1 -----	1-12



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT



Information on patent family members



International Application No

PCT/EP 00/06801

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3912566	A	14-10-1975	GB 1420336 A	07-01-1976
			CA 995120 A	17-08-1976
			DE 2346404 A	11-04-1974
			FR 2200343 A	19-04-1974
			JP 1119709 C	28-10-1982
			JP 49133432 A	21-12-1974
			JP 57010152 B	25-02-1982
			NL 7312716 A	20-03-1974
-----				
DE 2152606	A	26-04-1973	BE 790295 A	19-04-1973
			FR 2156910 A	01-06-1973
			GB 1399257 A	02-07-1975
			IT 966420 B	11-02-1974
			NL 7214252 A, B,	25-04-1973
-----				
EP 0688803	A	27-12-1995	DE 4421816 A	04-01-1996
			AT 176257 T	15-02-1999
			CA 2152149 A	23-12-1995
			DE 59504957 D	11-03-1999
			ES 2128613 T	16-05-1999
			US 5510432 A	23-04-1996
-----				
DE 3023202	A	14-01-1982	NONE	
-----				
EP 0159488	A	30-10-1985	DE 3415336 A	31-10-1985
			AT 27446 T	15-06-1987
			CA 1231979 A	26-01-1988
			DE 3560196 D	02-07-1987
			JP 60237030 A	25-11-1985
			US 4702809 A	27-10-1987
-----				
EP 0950675	A	20-10-1999	DE 19816570 A	21-10-1999
			JP 11322882 A	26-11-1999
			NO 991766 A	18-10-1999
			US 6060574 A	09-05-2000
-----				

